

# Prod'n. of high-density detergent granules - by extrusion at high pressure of mixt. of water-soluble, -dispersible or -emulsifiable plasticisers and/or lubricants

Patent Number : **WO9102047**

International patents classification : B29C-059/00 C11D-017/06 C11D-011/00

## • Abstract :

WO9102047 A Prod'n. of compacted granules for use in detergent compsns. is effected by prep'g. a homogeneous premix contg. a plasticiser and/or lubricant, forcing the premix through a perforated die under a pressure of 25-200 bar, and cutting the extrudates into pieces corresp. to the predetermined granule size.

The plasticiser and/or lubricant is an aq. surfactant paste and is added to the premix in an amt. of 0.5-10wt.%. The premix has a free H<sub>2</sub>O content of 4-8wt.%. The H<sub>2</sub>O content may be kept low by adding moisture-binding ingredients, esp. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and/or zeolite, in anhydrous form. The premix is homogenised and extruded in a twin-screw extruder under a pressure of 80-180 bar. The cut extrudates are rounded (e.g., in a 'Marmorizer') while dusting with NaA zeolite, to produce granules with a dia. of 0.5-5 (esp. 0.8-3)mm. If necessary, the granules are dried in a fluidised-bed dryer at an air inlet temp. of up to 80 deg.C, corresp. to a granule temp. of 55-60 deg.C. Temp.-sensitive ingredients are added after drying, e.g., by spraying or as separate granules. The granules are used to prepare washing powders with a surfactant content of up to 35 (esp. 15-25)wt.%.

USE/ADVANTAGE - The granules are useful for formulating high-density concd. washing powders. They have a high bulk density (above 700, esp. 850-980 g/l), are free-flowing and have good storage stability. (40pp Dwg.No.0/0)

EP-486592 B A process for the production of compacted granules for use in detergents, in which a homogeneous premix, to which a plasticiser and/or lubricant is added, is extruded through perforated dies under high pressures of 25 to 200 bar to form strands, the perforated dies having opening widths corresponding to the predetermined size of the granules, characterised in that a homogeneous, solid, free-flowing premix is extruded into a strand under high pressures of 25 to 200 bar and the strand, after emerging from the perforated die, is cut to the predetermined size of the granules by means of a cutting unit. (Dwg.0/0)

US5318733 A Compacted detergent granules are produced, using a homogeneous solid granular free-flowing premix contg. plasticiser or lubricant, by (a) extruding through a perforated die under 25-200 bar pressure to form plasticised strands; and (b) cutting to predetermined size using a cutting unit. Premix is extruded through a perforated die under 25-200 bar pressure. Granules has dia. 0.5-5 mm.

USE/ADVANTAGE - Have increased amt. of surfactant components. (Dwg.0/0)

US5382377 A Portional pressings of detergent are produced, by (a) extruding a homogeneous premix contg. a plasticiser or lubricant into strands through a perforated die under 25-200 bar pressure; and (b) pressing compacted granules obtd. under 1-300 bar pressure.

Opt. process includes (c) adding a dissolving on disintegrating aid to the prod. in amts. 15 wt. % or less after (b); and/or (d) adding paraffin oil, ester oil, higher alcohol or ether as desensitising agent to compacted granules before (b).

ADVANTAGE - Tablets are formed having density more than 1g per cub cm. (Dwg.0/0)

## • Publication data :

Patent Family : WO9102047 A 19910221 DW1991-10 \* DSNW:  
JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LU NL SE  
DE4010533 A 19911010 DW1991-42 AP: 1990DE-4010533  
19900402

**EP-486592** A1 19920527 DW1992-22 C11D-017/06 Ger

40p FD: Based on WO9102047 AP: 1990EP-0912777 19900731;  
1990WO-EP01247 19900731 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB  
IT LI NL SE

JP05500076 W 19930114 DW1993-07 C11D-017/06 14p FD:  
Based on WO9102047 AP: 1990JP-0512119 19900731; 1990WO-  
EP01247 19900731

**US5318733** A 19940607 DW1994-22 B29C-059/00 10p

FD: Based on WO9102047 AP: 1990WO-EP01247 19900731;  
1992US-0834251 19920409

EP-486592 B1 19940615 DW1994-23 C11D-017/06 Eng 17p FD:  
Based on WO9102047 AP: 1990EP-0912777 19900731; 1990WO-  
EP01247 19900731 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL  
SE

DE59006160 G 19940721 DW1994-29 C11D-017/06 FD: Based  
on EP-486592; Based on WO9102047 AP: 1990DE-5006160  
19900731; 1990EP-0912777 19900731; 1990WO-EP01247  
19900731

DE59101947 G 19940721 DW1994-29 C11D-017/00 FD: Based  
on EP-523099; Based on WO9115567 AP: 1991DE-5001947  
19910325; 1991EP-0906811 19910325; 1991WO-EP00567  
19910325

ES2055441 T3 19940816 DW1994-34 C11D-017/06 FD: Based  
on EP-486592 AP: 1990EP-0912777 19900731

US5382377 A 19950117 DW1995-09 C11D-017/00 10p FD:  
Based on WO9115567 AP: 1991WO-EP00567 19910325; 1992US-  
0930672 19921202

Priority n° : 1990DE-4010533 19900402; 1989DE-3926253  
19890809

Covered countries : 16

Publications count : 10

Cited patents : DE2050560; DE2224300

## • Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : CARDUCK F; JACOBS J; PAWELCZYK H;  
RAEHSE W; SMULDERS E; VOGT G; BOECKER M; KRUSE H;  
CARDUCK FJ



• Accession codes :

Accession N° : 1991-073523 [10]  
Related Acc. N° : 1991-052058 1991-325211  
Sec. Acc. n° CPI : C1991-031160

• Derwent codes :

Manual code : CPI: D11-D03  
Derwent Classes : A97 D25

• Update codes :

Basic update code : 1991-10  
Equiv. update code : 1991-42; 1992-22;  
1993-07; 1994-22; 1994-23; 1994-29; 1994-34; 1995-09





⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
15.06.94 Patentblatt 94/24

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>: **C11D 17/06, C11D 11/00**

②① Anmeldenummer : **90912777.1**

②② Anmeldetag : **31.07.90**

⑧⑥ Internationale Anmeldenummer :  
**PCT/EP90/01247**

⑧⑦ Internationale Veröffentlichungsnummer :  
**WO 91/02047 21.02.91 Gazette 91/05**

### ⑤④ HERSTELLUNG VERDICHTETER GRANULATE FÜR WASCHMITTEL

③③ Priorität : **09.08.89 DE 3926253**  
**02.04.90 DE 4010533**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
27.05.92 Patentblatt 92/22

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die  
Patenterteilung :  
15.06.94 Patentblatt 94/24

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 2 050 560**  
**DE-A- 2 224 300**

⑦③ Patentinhaber : **Henkel**  
**Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**D-40191 Düsseldorf (DE)**

⑦② Erfinder : **CARDUCK, Franz-Josef**  
**Landstrasse 18**  
**D-5657 Haan (DE)**  
Erfinder : **PAWELCZYK, Hubert**  
**Alt Eller 23**  
**D-4000 Düsseldorf (DE)**  
Erfinder : **RÄHSE, Wilfried**  
**Bahlenstrasse 168**  
**D-4000 Düsseldorf 13 (DE)**  
Erfinder : **JACOBS, Jochen**  
**Teschendsudberg 50**  
**D-5600 Wuppertal 12 (DE)**  
Erfinder : **SMULDERS, Eduard**  
**Menzelweg 15**  
**D-4010 Hilden (DE)**  
Erfinder : **VOGT, Günther**  
**Brucknerstrasse 13**  
**D-4154 Tönisvorst 2 (DE)**

**EP 0 486 592 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate, die durch Anwendung des Verfahrens gewonnenen Granulate sowie diese enthaltende, lagerstabile und rieselfähige Wasch- und Reinigungsmittel-Konzentrate.

5 Auf dem Gebiet fester und rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe, insbesondere auf dem Gebiet der pulverförmigen Waschmittel für Textilien, besteht derzeit ein Trend zur Herstellung von Produkten mit erhöhten Schüttgewichten. Neuere Handelsprodukte dieser Art besitzen Schüttgewichte im Bereich von etwa 700 g/l. Diese Anhebung der Schüttgewichte steht im Zusammenhang mit Forderungen des Umweltschutzes nach geringerem Verpackungsanteil. In die gleiche Richtung zielen Bestrebungen, 10 Wasch- und Reinigungsmittel in Form stärker aufkonzentrierter Gemische von Inhaltsstoffen anbieten zu können. Zunächst scheint sich hier die Reduzierung von Stellmitteln in den Konzentraten als unnötige Salzfracht anzubieten. Eine Problemlösung auf diesem Weg ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Voraussetzungen für solche Rezepturabwandlungen sind begreiflicherweise, daß einerseits die vom Verbraucher geforderte 15 wasch- und reinigungs-technische Leistung gegenüber den heute marktüblichen Produkten wenigstens erhalten bleibt, andererseits aber auch die Lagerstabilität schütt- und rieselfähiger Produkte gewährleistet ist. Wie durch einen umfangreichen Stand der Technik dokumentiert wird, wirft die Erfüllung dieses Anforderungsprofils nicht unbeträchtliche technologische Probleme auf.

So ist aus der deutschen Patentanmeldung 20 50 560 ein Verfahren zur Herstellung teilchenförmiger 20 Wasch- und Reinigungsmittel ("Nudelform") mit Schüttgewichten zwischen 500 und 900 g/l bekannt, in dem ein Vorgemisch ganz bestimmter Zusammensetzung "unter Druck" verdichtet und anschließend versträngt wird. Es wurden dabei keine Angaben bezüglich der Höhe des anzuwendenden Druckes gemacht. Um eine Verklebung der Stränge zu verhindern, müssen diese mittels eines Luftstromes abgekühlt werden, bevor sie dann zu Stückchen bestimmter Länge zerkleinert werden. Das Schüttgewicht ist dabei umgekehrt proportional 25 zur Länge der Stücke.

In der deutschen Patentanmeldung 21 62 353 wird ein Verfahren zur Herstellung von Enzymgranulaten und von Enzymen enthaltenden Waschmittelgranulaten, die ein Schüttgewicht zwischen 300 und 1 000 g/l aufweisen, beschrieben. Dabei wird eine mechanisch vorbearbeitete Masse unter Druck, der etwa zwischen 7 und 35 bar liegt, zu einem langen Strang verpreßt. Um ein Verkleben der Fäden zu größeren Aggregaten beim Aus- 30 treten aus der Strangpresse zu verhindern, müssen sie "deplastifiziert" werden. Dies geschieht entweder durch Kühlung oder durch Verdampfung der Feuchtigkeit, des Lösungsmittels oder des Weichmachungsmittels (oberflächliche Aushärtung). Erst im Anschluß daran können die Fadenstränge in kleinere Teilstücke gewünschter Länge zerbrochen werden.

Nach der Lehre der deutschen Patentanmeldung 22 24 300 werden granuliert Waschmittel mit Schüttgewichten zwischen 300 und 800 g/l durch Extrusion und anschließende Rondierung der spaghettiähnlichen Extrudate (Marumerizer) erhalten. Dabei werden sämtliche Bestandteile in der im Endprodukt vorliegenden 35 Menge vor der Extrusion sorgfältig miteinander vermischt. Es ist darauf zu achten, daß die Bestandteile so ausgewählt und zusammengestellt werden, daß sie bereits vor der Extrusion eine zähe oder plastische Masse ergeben. Variationen der Waschmittelrezepturen sind damit nur in einem beschränkten Maße möglich.

40 Aus der europäischen Patentanmeldung 328 880 ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-Extrudaten mit Schüttgewichten um 700 bis 800 g/l bekannt, in dem ein Pulver-Vorgemisch zunächst zu spaghettiähnlichen Strängen bei erniedrigten Drucken um 0,1 bis 0,5 bar extrudiert wird. Im Anschluß daran wird der Strang in Teilstücke zerbrochen, woraufhin diese zu ganz speziellen, vorbestimmten Formen verpreßt werden. Damit die einzelnen Endprodukte dasselbe Gewicht aufweisen, wird die Zerteilung 45 des Spaghettistranges in die Teilstücke mittels Wägung überwacht.

Hingegen beschreibt die europäische Patentanmeldung 351 937 ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittel-Granulaten mit Schüttdichten von mindestens 650 g/l, das wiederum rezepturabhängig ist. So müssen Mittel, die 12 bis 70 Gew.-% Tenside enthalten, mindestens 15 Gew.-% an wasserlöslichen, kristallinen anorganischen Salzen beinhalten, wobei das Verhältnis kristallines Salz : Tensid den Wert 0,4 nicht 50 unterschreiten darf. Die Mittel werden in bekannten Mischern trocken vermischt und granuliert.

Im Gegensatz dazu beschreibt die europäische Patentanmeldung 352 135 ein Verfahren zur Herstellung granularer Waschmittel mit Schüttgewichten oberhalb 650 g/l, das davon ausgeht, daß ein festes alkalisches Material in einem Mischer oder Granulator mit Schneidevorrichtung vorgelegt und flüssiges Aniontensid in der Säureform bei Temperaturen nicht über 55°C so langsam zugegeben wird, daß die Mischung während des gesamten Neutralisationsverfahrens fest bleibt. Das alkalische Material muß im Überschuß eingesetzt werden. 55 Erst nach vollständiger Neutralisation kann der Mischung in flüssiges Bindemittel I, beispielsweise Wasser, flüssiges Niotensid oder eine wäßrige Polycarboxylat-Lösung zugesetzt werden. Die Granulierung erfolgt in bekannten Mischern und Granulatoren.

Letztendlich ist aus der US-amerikanischen Patentschrift 3,188,291 die Herstellung von Sifen-Trägern und Waschmitteln in Granulatform mit niedrigen Schüttgewichten zwischen etwa 16 und 480 g/l bekannt. Dabei wird die Masse bei Drucken zwischen etwa 82 und 165 bar extrudiert. Bei Drucken, die darüber hinaus  
 5 gingen, war die Masse zu viskos und ließ sich nicht mehr extrudieren. Bei Drucken unterhalb 82 bar hingegen war die Schüttdichte zu hoch. Diese Patentschrift lehrt somit, daß bei Anwendung höherer Druck während der Extrusion niedrige Schüttgewichte erzielt werden, während bei Absenkung des Drucks das Schüttgewicht steigt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate, die in  
 10 Wasch- und Reinigungsmitteln und insbesondere in Textilwaschmitteln und Waschmittel-Konzentraten eingesetzt werden, zu entwickeln. Die Granulate sollten lagerstabil sowie schütt- und rieselfähig sein. Weiterhin bestand die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das es erlaubt, die Form des einzelnen, verdichteten Granulatkorns vorherbestimmbar zu gestalten.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform das Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Dabei wird ein homogenes festes, rieselfähiges Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Loch-  
 15 formen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher.

Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils  
 25 gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die in feinteiligem Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein.

Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingemischt.

Diesen Hilfsmitteln kommt im Rahmen der Erfindung eine polyfunktionelle Bedeutung zu. Bei der Granu-  
 30 latherstellung ermöglichen sie die Ausbildung des primär entstehenden Granulatkorns, indem sie bewirken, daß das Vorgemisch in eine unter hohem Druck verpreßbare Masse überführt wird, und deren gewünschtenfalls anschließende formgebende Weiterverarbeitung, die insbesondere aus der Abrundung des primär gebildeten Granulatkorns besteht. Weiterhin tragen sie zur Stabilität des Granulatkorns bei, sie bewahren seine vorbestimmte Raumform insbesondere bei der gegebenenfalls erforderlichen Abmischung mit  
 35 weiteren Bestandteilen, bei der Abfüllung, beim Transport und der Lagerung des Granulats und verhindern insbesondere die Bildung unerwünschter staubförmiger Anteile. Im praktischen Einsatz des granularen Wasch- und Reinigungsmittels ermöglichen sie dann umgekehrt wieder die rasche Auflösung des Granulatkorns, da sie den Lösungs-, Emulgierungs- bzw. Dispergierungsvorgang begünstigen. Schließlich können die hier diskutierten Hilfsmittel in besonders wichtigen Ausführungsformen der Erfindung eine Eigenwirkung im  
 40 Wasch- und Reinigungsprozeß insbesondere in Wechselwirkung mit anderen Mischungskomponenten besitzen.

Die als Hilfsmittel eingesetzten Plastifizier- und/oder Gleitmittel können bei Raumtemperatur fließfähig, gelartig oder pastös sein, ohne daß die Mitverwendung einer zusätzlichen Flüssigphase erforderlich ist. Bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel stellen Zubereitungen auf Basis tensidischer Komponenten und/oder auf Basis wasserlöslicher oder wasseremulgierbarer bzw. wasserdispersierbarer Polymerverbindungen dar. Beispiele  
 45 für ein Plastifizier- und/oder Gleitmittel, das ohne Mitverwendung einer zusätzlichen Flüssigphase eingesetzt werden kann, sind zahlreiche Typen der in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten nichtionischen Tenside.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden jedoch Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzt, die unter Mitverwendung begrenzter Mengen an Hilfsflüssigkeiten hergestellt worden sind. Hier kommen vorzugsweise organische Flüssigphasen in Betracht, die wasserlöslich bzw. wassermischbar sind. Aus Gründen der Verfahrenssicherheit kann es zweckmäßig sein, vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkeiten, gegebenenfalls in Abmischung mit Wasser, einzusetzen. Beispiele hierfür sind höher siedende, gegebenenfalls  
 50 polyfunktionelle Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen. Insbesondere sind jedoch wäßrige Zubereitungen der Plastifizier- und/oder Gleitmittel bevorzugt.

Die als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzten Tenside und/oder Polymerverbindungen werden vorteilhafterweise in derart konzentrierter Form in das Verfahren eingebracht, daß die Beschaffenheit der plastisch  
 55 n, gleitend verpreßbaren Masse sich nicht mit geringen Mengen dieser Hilfsmittel eingestellt werden kann.

Vorzugsweise werden die Pasten in Mengen nicht über 12 Gew.-%, insbesondere in Mengen zwischen 0,5 und 10 Gew.-%, und mit besonderem Vorteil zwischen 3 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmischung, eingesetzt. Geeignet sind insbesondere wenigstens 30 Gew.-%ige, vorzugsweise wenigstens 40 Gew.-%ige Pasten und Gel.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Tensidzubereitungen mit einem Tensidgehalt von wenigstens 50 Gew.-%, insbesondere von 50 bis 70 Gew.-%, verwendet. Die Erfindung macht sich dabei die Tatsache zunutze, daß insbesondere diese hochkonzentrierten wäßrigen Tensidmischungen ein Zustandsbild zeigen, das als pastenförmige oder gelartige Zubereitungsform mit Schmiermittelcharakter bezeichnet werden kann. Zusätzlich bilden die so eingetragenen Tensidanteile in einer weiteren Ausführungsform, in der die primär gebildeten Granulate aufgetrocknet werden, bindemittelartig wirkende Deck- und Zwischenschichten aus, die mitverantwortlich für den Kornzusammenhalt sind. Anionischen Tensidsalzen, insbesondere Sulfaten und Sulfonaten, aus der breiten Palette der für Wasch- und Reinigungsmittel hier vorgeschlagenen Verbindungen, gegebenenfalls in Abmischung mit üblichen nichtionischen Verbindungen, kann dabei besondere Bedeutung zukommen. Als Beispiel sei bei der Herstellung von Textilwaschmitteln ein Einsatzgemisch aus mindestens zwei Pulverkomponenten (Turmpulver/Trägerbead) mit oder ohne Zusatz von Natriumperborat (Monohydrat und /oder Tetrahydrat) unter Zusatz von 2 bis 5 Gew.-% Wasser und 4 bis 8 Gew.-% einer 55- bis 65%igen C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonat-Paste (ABS-Paste) genannt. Gleichermaßen bevorzugt ist der Einsatz von 3 bis 8 Gew.-% einer 50- bis 60 Gew.-%igen wäßrigen Paste eines Alkylpolyglykols (APG) der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub>, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt. Weitere bevorzugte Plastifizier- und/oder Gleitmittel auf tensidischer Basis sind Mischungen aus ABS- und APG-Pasten, sowie Mischungen aus ABS-Pasten und ethoxylierten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen, Mischungen aus ethoxylierten Fettalkoholen und Wasser sowie Mischungen aus APG : ethoxylierter Fettalkohol : Wasser im Verhältnis 0,5-1 : 1-1,5 : 1, wobei der Gehalt an APG in diesem Fall als Aktivsubstanz und nicht als Paste gerechnet wird.

Ebenso wie der Einsatz von Tensiden ist heute die Mitverwendung von Polymerverbindungen in zahlreichen Wasch- und Reinigungsmitteln üblich, da die Polymerverbindungen beispielsweise als Gerüstsubstanzen mit der Fähigkeit zur Bindung von Wasserhärte wirken. Beispiele hierfür sind Polymere mit einem Gehalt an Carboxylgruppen, die auch in der Salzform z. B. als Alkalisalz vorliegen können, wie die Natrium- oder Kaliumsalze homopolymerer oder copolymerer Polycarboxylate, beispielsweise Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf die freie Säure. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinyl-ethern, wie Vinylmethylethern, Vinylestern, Acrylamid oder Methacrylamid, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Aber auch zur Verbesserung des Schmutztragevermögens einer wäßrigen Waschflotte werden Polymerverbindungen eingesetzt. Beispiele hierfür sind Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder Methylcellulose (MC).

Insbesondere hochkonzentrierte wäßrige Zubereitungsformen dieser Polymerverbindungen zeichnen sich wie die tensidischen Zubereitungen durch einen ausgeprägten Schmiercharakter aus, der in dem erfindungsgemäßen Verfahren die entscheidende Verarbeitungshilfe gibt. Gleichzeitig trocknen diese Polymerkomponenten bei der erfindungsgemäßen Ausbildung des Granulatkorns zu Polymerfilmen auf, die einerseits den Zusammenhalt des Korns fördern, andererseits bei Zugabe in insbesondere wäßrige Medien leicht wieder in den Zustand der Lösung bzw. Emulgierung oder Dispergierung übergehen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von 3 bis 8 Gew.-% einer 30 bis 50 Gew.-%igen Lösung eines Polymers, insbesondere eines Copolymers aus Acrylsäure und Maleinsäure, in Wasser als Plastifizier- und/oder Gleitmittel. Vorteilhaft sind ebenso Mischungen aus diesen Polymerlösungen und den tensidischen, insbesondere aniontensidischen Plastifizier- und/oder Gleitmitteln.

Die Praxis kennt zahlreiche weitere natürliche oder synthetische Polymertypen, die hier ebenso erfindungsgemäß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Verwendung finden können. Lediglich als Beispiele seien hier Gelatine, Stärke und Stärkederivate sowie Polyvinylalkohol genannt.

Aus Gründen der hinreichenden Durchfeuchtung bzw. um ein Stauben des Vorgemisches zu vermeiden, können geringfügig größere Flüssigkeitsmengen benötigt werden. Im allgemeinen ist es zweckmäßig, diese zusätzlichen Anteile als solche dem Vorgemisch und nicht etwa die als Gleitmittel eingesetzten Tensidpasten und/oder Polymerlösungen stärker zu verdünnen. Die Einführung solcher Flüssigkeitsmengen kann vor, während oder nach der Einarbeitung des Plastifizier- und/oder Gleitmittels erfolgen, wobei der Zusatz vor der Einarbeitung des Plastifizier- und/oder Gleitmittels bevorzugt ist. Es kann jedoch nur derart beschränkte Mengen an Flüssigphase(n) zum Einsatz, daß zunächst beim einfachen Vermischen eine selbstfähige, pulverför-

mige Struktur des Vorgemisches auch nach der Zugabe des Plastifizier- und/oder Gleitmittels erhalten bleibt. Der Gehalt des jeweiligen Stoffgemisches an freiem, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenem Wasser liegt in dieser Verarbeitungsstufe vorzugsweise bei bis zu 12 Gew.%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% und insbesondere im Bereich von etwa 4 bis 8 Gew.-%. Eingeschlossen ist in diesem Bereich der Wassergehalt, der über das Plastifizierhilfsmittel mit Schmiercharakter eingetragen wird.

Gewünschtenfalls können nach der Zugabe des Plastifizier- und/oder Gleitmittels auch noch weitere Feststoffe zu dem Vorgemisch zugegeben werden. Die Gesamtmasse wird kurz nachgemischt, wobei ein festes rieselfähiges Vorgemisch anfällt, das zur Beschickung einer Homogenisierungsanlage geeignet ist.

Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Knetzer beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Knetzer gewählt werden. In der Regel kann es zweckmäßig sein, in diesem Schritt der Homogenisierung eine sichere Temperaturkontrolle des zu verarbeitenden Gemisches zu wahren, wobei im Einzelfall die Zusammensetzung des Gemisches für den jeweilig optimalen Temperaturbereich mitbestimmend sein kann. Der intensive Mischvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zur gewünschten Temperatursteigerung führen. Mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise maximal etwa 60 bis 70°C werden in der Regel nicht überschritten. Bei der Mitverarbeitung von temperaturempfindlichen Substanzen - beispielsweise Perboratverbindungen - kann die Einhaltung niedrigerer Temperaturen (beispielsweise etwa 40 bis 45°C) vorteilhaft sein.

Unter der Schereinwirkung der Knetvorrichtung und des sich darin aufbauenden hohen Druckes von 25 bis 200 bar, vorzugsweise 30 bis 200 bar, wird das Vorgemisch so intensiv durchmischt und verknetet, daß das zuvor fest und trocken erscheinende Gemisch zur verdichteten, plastifizierten und formgebend verpreßbaren Masse aufgearbeitet wird. Gleichzeitig wird dadurch die Schneidfähigkeit des homogenisierten Gemisches sichergestellt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das rieselfähige Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Knetzer (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60°C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 50 bis 180 bar, insbesondere bei Drucken von 80 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern zerkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Absolute Teilchengrößen können beispielsweise im Bereich von einigen Zehntel Millimeter bis zu einigen Zentimetern liegen, beispielsweise also im Bereich von etwa 0,3 mm bis zu 1 bis 2 cm. Im allgemeinen werden allerdings Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt sein. Wichtige Ausführungsformen der Erfindung sehen hier die Herstellung vom einheitlichen Granulatkorn mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor.

Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulatkorns liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von etwa 1 : 1 bis etwa 3 : 1.

Die erfindungsgemäßen Arbeitsschritte der Homogenisierung, der Verdichtung und der Verpressung des jeweils eingesetzten Vorgemisches benötigen nur sehr kurze Zeiträume. Üblicherweise werden Zeiträume im Minutenbereich, vorzugsweise weniger als 5 Minuten und insbesondere nicht mehr als 3 Minuten benötigt, um vom Vorgemisch bis zum verdichteten plastifizierten primären Granulatkorn zu kommen.

Im allgemeinen ist es nicht erforderlich, gegebenenfalls aber in Abhängigkeit von der Rezeptur vorteilhaft, die strangförmig aus der Lochplatte austretende Masse durch Schockkühlung, insbesondere durch Einblasen von Kaltluft in den Granulier-Messerbereich wenigstens oberflächlich partiell abzukühlen. Gleichzeitig findet eine partielle Entfernung von Oberflächenwasser des gebildeten Primärgranulats statt. Falls erforderlich, kann das Verkleben der noch plastifizierten Granulatkörner auf diese Weise sicher verhindert werden.

Die Granulierung in diesem ersten homogenisierenden Verfahrensschritt ist allerdings nicht auf die Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches über Extruderschnecken und im Extruderkopf angeordnete Lochplatten der beschriebenen Art eingeschränkt. Auch durch ähnliche, übliche Granuliereinrichtungen, beispielsweise Pelletpressen, 1- und 2-Wellen-Extruder, Planetwalzenextruder, lassen sich erfindungsgemäß plastifizierte, verdichtete und homogenisierte Stoffgemische zu kornförmigem Gut granulieren.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das noch plastische, feuchte Primärgranulat zunächst in einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zugeführt. Hierbei werden die am Rohgranulat vorliegenden Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Durch Mitverwendung geringer Mengen an Trocknpulver in dieser Stufe

der abschließenden formgebenden Verarbeitung läßt sich ein unerwünschtes Verkleben der Granulatkörner miteinander vor ihrer abschließenden Trocknung mit Sicherheit ausschließen. Für Wasch- und Reinigungsmitteln geeignete Trockenpulver können pulverförmige Wertstoffe oder auch entsprechende Inertstoffe sein. Ein in diesem Zusammenhang besonders geeigneter Wertstoff ist beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver.

Diese abschließende Formgebung des noch feuchten Granulats aus der Extrudergranulierung kann in marktgängigen Rondiergeräten chargenweise bzw. kontinuierlich erfolgen. Geeignet sind beispielsweise entsprechende Rondiergeräte mit rotierender Bodenscheibe, wobei durch Variation der Granulat-Verweilzeit im Rondiergerät und/oder der Rotationsgeschwindigkeit der Gerätescheibe der gewünschte Abrundungsgrad eingestellt werden kann.

Im Anschluß daran wird das abschließend geformte Granulat Korn vorzugsweise einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt, in dem bei mäßig angehobenen Zulufttemperaturen, insbesondere bis maximal 80°C entsprechend mäßige Produkt-Endtemperaturen von beispielsweise zwischen 55 bis 60°C eingestellt, dann aber auch nicht überschritten werden. Nach hinreichender Trocknung erfolgt die Kühlung des Produkts beispielsweise mit Kaltluft. Hier kann der Gehalt an freiem Wasser im Granulat abgesenkt werden. Bevorzugte Restgehalte an nicht gebundenem Wasser liegen bei Werten bis etwa 1 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Das anfallende sehr staubarme Produkt kann zur Entfernung geringer mitgebildeter Grobanteile klassiert, beispielsweise abgesiebt werden. Der erfindungsgemäß einzustellende Kornanteil liegt dabei in aller Regel oberhalb 90 %, vorzugsweise oberhalb 95 % des granulierten Materials. Wahlweise ist es möglich, diesen Trocknungsschritt auch direkt im Anschluß an die Verpressung des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen.

Wenigstens anteilsweise ist aber auch die "innere Trocknung" der Granulate möglich: Durch die Mitverwendung von feuchtigkeitsbindenden Bestandteilen im Vormisch kann in der kurzen Verarbeitungszeitspanne der plastifizierende Effekt der vorgelegten Flüssiganteile ausgenutzt werden; dann findet durch die Bindung wenigstens partieller Anteile dieser Flüssiganteile durch die eingemischten Bestandteile eine Trocknung des Granulats "von innen heraus" statt, so daß die äußere Trocknung abgekürzt werden kann oder ganz entfällt. Bestandteile, die in der Lage sind, Wasser in Form von Kristallwasser zu binden, sind beispielsweise Natriumsulfat und/oder Natriumcarbonat in wasserfreier oder wasserarmer Form oder auch ein von Kristallwasser anteilsweise befreiter Zeolith.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die primär gebildeten und noch plastischen Granulatkörner vor, während und /oder nach einer gegebenenfalls vorgenommenen Abrundung mit weiteren Wirkstoffen beaufschlagt werden. Vorzugsweise können aber auch beispielsweise empfindliche, insbesondere temperaturempfindliche Rezepturbestandteile dem aufgetrockneten Granulat zugegeben, z. B. aufgesprüht und/oder als getrennt ausgebildetes Korn unter Ausbildung eines Mehrkorngemisches zugemischt werden. Die Erfindung erfaßt dabei mit ihren auf neuartige Weise hergestellten Granulaten sowohl den Bereich gebrauchsfertiger Mehrstoffgemische in Form einheitlicher Granulatkörner als auch Teilprodukte, die zur Rezepturvervollständigung noch der Abmischung mit weiteren Bestandteilen des jeweils betroffenen Wasch- und Reinigungsmittels bedürfen. Vorteilhafterweise sind mehr als 60 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% des Gesamtstoffgemisches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Granulate mit hochverdichteter und fester Kornstruktur.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung werden Granulatsysteme eingesetzt, die eine Kombination von Granulaten unterschiedlicher Zusammensetzung darstellen. Auf diese Weise gelingt die lagerstabile Vereinigung potentiell reaktiver oder zumindest nur begrenzt verträglicher Komponenten. Ein Beispiel hierfür sind übliche Textilwaschmittel, die in der neuen Aufbereitungsform jetzt jedoch wenigstens zwei Granulattypen in Mischung miteinander einsetzen. In einer ersten, beispielsweise kugelförmigen Granulattypen wird die Bleichmittelkomponente, insbesondere kristallwasserhaltiges Perborat und Natriumcarbonat unter Mitverwendung eines Anteils der Plastifizier- und/oder Gleitmittel pelletiert, in einem getrennten zweiten Granulat Korn wird der als Waschmittelbuildersubstanz eingesetzte Zeolith, insbesondere Zeolith NaA mit dem Rest der Waschmittelbestandteile verpreßt. Die Lagerstabilität des Mischproduktes substantiell beeinflussen die Interaktionen zwischen Perborat und Zeolith - wie sie in pulverförmigen Aufbereitungen zu berücksichtigen sind - sind auf diese Weise ausgeschlossen. Von dieser Möglichkeit des Einsatzes von Granulatsystemen aus unterschiedlich zusammengesetzten Granulaten kann in nahezu beliebiger Kombination Gebrauch gemacht werden.

In einer weiteren Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Granulate recycelt werden, d. h. sie können im ersten Verfahrensschritt in Kombination mit anderen Stoffen zur Herstellung des plastifizierten Vormisches eingesetzt werden.

Die Materialdichten im Korn und damit auch das Schüttgewicht des Granulats werden durch die bei dem

Verpressend sch homogenisierten Materials durch die Lochplatten eingesetzten Arbeitsdruck maßgeblich mitbestimmt. Durch den Aufbau einer hinreichend verdichteten Grundstruktur in der zu verpressenden Masse und Einsatz entsprechend hoher Drucke lassen sich z. B. bei üblichen Textilwaschmittel-Rezepturen Schüttgewichte deutlich innerhalb 700 g/l, vorzugsweise oberhalb 750 g/l und insbesondere im Bereich von etwa 800 bis annähernd 1 000 g/l verwirklichen. So sind auf der Basis handelsüblicher Textilwaschmittelformulierungen Schüttgewichte im Bereich von 850 bis 980 g/l bei gleichzeitig guter Rieselfähigkeit und einer bevorzugt homogenen einheitlichen kugelförmigen Kornstruktur einstellbar. In ähnlichen Ansätzen sind rieselfähige Granulate im Trockenzustand mit einheitlichen Schüttgewichten von 950 bis 980 g/l bei einer durchschnittlichen Teilchengröße der kugelförmigen Granulate im Bereich von etwa 1 mm verwirklicht worden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einen sehr geringen Rückgut-Anteil aus. Der Rückgut-Anteil nach der Siebung des Granulats über ein 1,6-mm-Sieb lag jeweils im Bereich von höchstens 3 %. Analog zur konventionellen Waschmittelaufbereitung können empfindliche Rezepturbestandteile - beispielsweise Aktivatoren für Bleichmittel, Enzyme, Entschäumer insbesondere Silikonentschäumer, Parfüm und dergleichen - dem Granulat zugesetzt werden. Selbst dann werden noch immer Waschmittelprodukte mit Schüttgewichten mit Bereich von etwa 900 g/l erhalten.

Die heute marktüblichen Textilwaschmittel in Form rieselfähiger Pulver und/oder Granulate enthalten in aller Regel eine Kombination von aniontensidischen und nichtiontensidischen Waschaktivkomponenten. Im allgemeinen machen die Aniontensidkomponenten den größeren Anteil und die Nichttenside den kleineren Anteil des Tensidgemisches aus. Der Tensidgesamtgehalt für pulverförmige rieselfähige Haushaltswaschmittel liegt bei etwa 12 bis maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel. Das gilt auch für die heute auf dem Markt befindlichen Waschmittel erhöhter Schüttdichte. Demgegenüber erlaubt die Erfindung die Anwendung des geschilderten Verfahrens zur Herstellung im wesentlichen verklebungsfreier schütt- und rieselfähig lagerstabiler Wasch- und Reinigungsmittel-Konzentrate, insbesondere entsprechender Konzentrate für Textilwaschmittel mit deutlich erhöhtem Gehalt an waschaktiven Tensidverbindungen. So können Textilwaschmittelkonzentrate mit Tensidgehalten bis etwa 35 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von etwa 15 bis 25 Gew.-% hergestellt werden, ohne daß Verklebungen und/oder Produkterweichungen zu befürchten wären, wie sie in den marktgängigen pulverförmigen Abmischungen bei einer solchen Anhebung des Tensidgehaltes auftreten. Durch die Kombination der Maßnahmen der Verdichtung der Stoffgemische zu hohen Schüttgewichten und einer gleichzeitigen Anhebung der waschaktiven Inhaltstoffe, insbesondere der Tenside in ihrem Mengenanteil im Waschmittelgemisch wird das Ziel raumsparender und verpackungsarmer Waschmittelzubereitungen optimal verwirklicht, ohne den Bereich rieselfähiger lagerstabiler und alle sonstigen Anforderungen erfüllender Waschmittelzubereitungen verlassen zu müssen.

Die Aufbereitung von Wasch- und Reinigungsmitteln im erfindungsgemäßen Verfahrenstyp der Granulation zur vorbestimmbaren Teilchengröße bringt eine Vielzahl von Vorteilen:

Es hat sich gezeigt, daß im erfindungsgemäßen Verfahren das Bleichmittel, insbesondere Natriumperborat in Form des Monohydrats und/oder des Tetrahydrats schon in der zu plastifizierenden und dann zu verpressenden Rohmasse mitverarbeitet werden kann, ohne daß substantielle Verluste an Perborat auftreten. Damit enthält jedes Granulat Korn den vorbestimmten Perboratanteil. Der Einsatz von sprühgetrockneten Pulvern mit variablen Zumischungen ist möglich. Auf der anderen Seite sind zur Herstellung der zu verpressenden Rohmassen weder sprühgetrocknete Pulver noch vorgebildete Pulver mit Bead-Struktur erforderlich. Der Einsatz bzw. Zusatz von Schwerpulvern der einzelnen Rohstoffe ist nicht erforderlich. Die Verarbeitung der in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Nichttenside wird problemlos, die in der Sprühtrocknung hier üblicherweise auftretenden Plumping-Probleme entfallen. Die Nichttenside werden durch Einarbeitung in das Stoffgemisch vor der Extrusion problemlos zugeführt, sie können hier sogar als hochkonzentriertes wäßriges Gel bzw. Paste wertvolle Verfahrenshilfe in der geschilderten Weise leisten.

Es wird die Herstellung von Waschmitteln mit erhöhtem Anteil beliebig ausgewählter Tenside bzw. Tensidmischungen möglich, die bisher nach dem Sprühtrocknungsverfahren nicht möglich gewesen ist. Die mögliche Einarbeitung von Entschäumern in flüssiger Form erspart ein Verfahren zur getrennten Herstellung von Entschäumer-Feststoffträger-Konzentraten. Dadurch entfällt die Zumischung von Entschäumer-Granulat bei der Waschmittelaufbereitung. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, den Entschäumer direkt in das Plastifizier- und/oder Gleitmittel einzumischen.

Die Erfindung betrifft in einer besonderen Ausführungsform Universalwaschmittel für Textilien, die in der neuen Angebotsform der gut rieselfähigen Granulate mit Schüttdichten oberhalb 750 g/l, insbesondere oberhalb 800 g/l beispielsweise im Bereich von 850 bis 950 g/l vorliegen und in einer besonders wichtigen Ausführungsform durch eine einheitliche Teilchenform und -größe gekennzeichnet sind. Die bevorzugte Teilchenform ist die Kugelform. Bevorzugte Teilchengrößen liegen hier im Bereich von etwa 0,5 bis 5 mm Kugeldurchmesser, insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 2 mm. Die Rezepturbestandteile können dabei nach Art und Menge den heute üblichen buildersubstanzhaltigen Textilwaschmitteln entsprechen. Es folgen allgemein

Angaben zur Zusammensetzung geeigneter Wirkstoffgemische, wobei hier insbesondere heute übliche Bestandteil von Textilwaschmitteln zusammenfassend dargestellt sind.

Als anionische Tenside eignen sich beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonatyp kommen Alkylbenzolsulfonate ( $C_9$ - $C_{15}$ -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonat sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Monoolen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse bzw. Neutralisation bzw. durch Bisulfitaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von  $\alpha$ -Sulfettsäuren (Estersulfonate), z. B. die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talg-

fettsäuren. Geeignete Tenside vom Sulfatyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d. h. aus Fettalkoholen, z. B. Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den  $C_{10}$ - $C_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methylverzweigte  $C_9$ - $C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind z. B. Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100 % aus gesättigten  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50 % aus Ölsäureseife zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden bzw. an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 30 Gew.-%.

Als nichtionische Tenside sind Anlagerungsprodukte von 1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 10 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide verwendbar. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 8 bis 20 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie z. B. an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen.

Neben den wasserlöslichen Nonionics sind aber auch nicht bzw. nicht vollständig wasserlösliche Polyglykolether mit 2 bis 7 Ethylenglykoetherresten im Molekül von Interesse, insbesondere, wenn sie zusammen mit wasserlöslichen, nichtionischen oder anionischen Tensiden eingesetzt werden.

Außerdem können als nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $R-O-(G)_x$  eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10 liegt.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g (gemäß den Angaben in DE 24 12 837) aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10  $\mu m$  (Meßmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Ihr Gehalt beträgt im allgemeinen 0 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz. Zeolith NaA fällt bei seiner Herstellung als wasserhaltiger slurry (masterbatch) an, der nach heute üblichen Verfahren der Herstellung von Textilwaschmitteln einer Trocknung, insbesondere der Sprühtrocknung unterworfen wird.

Erfindungsgemäß wird es möglich sein, den Zeolith oder wenigstens Zeolithanteile in Form des nicht getrockneten masterbatch oder eines nur anteilsweise angetrockneten und damit lediglich beschränkt im Wassergehalt abgereicherten Materials der Vormischung zuzuführen.

Als weitere Builderbestandteile, die insbesondere zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50 % bis 10 % Maleinsäure. Das Molekulargewicht der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1 000 und 100 000, das der Copolymeren zwischen 2 000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerer ist ein Molekulargewicht von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Me-

thacrylsäure mit Vinylthern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 % beträgt. Brauchbar sind ferner Polycarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 4,144,226 und 4,146,495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolin und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten bzw. Acroleineinheiten aufgebaut sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäure, wie Citronensäure und Nitrilotriacetat (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

In Fällen, in denen ein Phosphat-Gehalt toleriert wird, können auch Phosphate mitverwendet werden, insbesondere Pentanatriumtriphosphat, gegebenenfalls auch Pyrophosphate sowie Orthophosphate, die in erster Linie als Fällungsmittel für Kalksalze wirken. Der Gehalt an Phosphaten, bezogen auf Pentanatriumtriphosphat, liegt unter 30 Gew.-%. Es werden jedoch bevorzugt Mittel ohne Phosphatgehalt eingesetzt.

Geeignete anorganische, nicht komplexbildende Salze sind die - auch als "Waschalkalien" bezeichneten - Bicarbonate, Carbonate, Borate oder Silikate der Alkalien; von den Alkalisilikaten sind vor allem die Natriumsilikate mit einem Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  wie 1 : 1 bis 1 : 3,5 brauchbar.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw.. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische werden bevorzugt eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, z. B. von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit Nonionics und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an  $\text{C}_{18}$ - $\text{C}_{24}$ -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Auch von  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{20}$ -Alkylaminen und  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Dicarbonsäuren abgeleitete Bisacylamide sind brauchbar. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, z. B. solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden oder werden dem Plastifizier- und/oder Gleitmittel zugemischt.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) und das Natriumperborat-monohydrat ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ ) besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}_2$ ), Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelaensäure oder Diperdodecandisäure.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- bzw. O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetyläthylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen, wie Glucosepentaacetat.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten.

Geeignet sind z. B. Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethandlamino-Gruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilino-Gruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-diphenyls anwesend sein; z. B. die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) und Aminotrimethylenphosphonsäure (ATP) oder Diethylentriamin-pentamethylenphosphonsäure (DTPMP bzw. DETPMP) in Betracht.

## Beispiele

### Beispiele 1 bis 5

Zur Herstellung von Textilwaschmitteln in Form der erfindungsgemäßen lagerstabil rieselfähigen Granulate wurden in den in Tabelle 1 dargestellten Mischungsverhältnissen zwei zuvor getrennt gewonnene Mischungskomponenten miteinander vermischt und aufgearbeitet.

Die erste Mischungskomponente war ein sprühtrocknetes Pulver (Turmpulver) auf Basis der folgenden Hauptkomponenten:

Tensidgemisch I 17,5 Gew.-%  
 calcinierte Soda 35 Gew.-%  
 Zeolith NaA, wasserfreie Substanz 22 Gew.-%  
 Acrylsäure-Copolymer (Sokalan CP5<sup>(R)</sup>) 10 Gew.-%  
 Wasser, gebunden 8,2 Gew.-%  
 Wasser, frei 1,8 Gew.-%  
 zum Rest übliche Waschmittelhilfsstoffe

Tensidgemisch I bestand aus Na-Dodecylbenzolsulfonat (ABS) und aus mit 5 Ethylenoxidgruppen (EO) umgesetzten Talgfettalkohol im Verhältnis 11,5 : 1.

Die zweite Mischungskomponente war ein notensidhaltiges Trägerbead, das aus den folgenden Hauptkomponenten zusammengesetzt war:

C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol mit 5 EO 22 Gew.-%  
 Zeolith NaA, wasserfreie Substanz 55 Gew.-%  
 Acrylsäure-Copolymer (Sokalan CP5<sup>(R)</sup>) 3 Gew.-%  
 Wasser, gebunden 14,5 Gew.-%  
 Wasser, frei 1,3 Gew.-%  
 zum Rest Natriumsulfat und andere übliche Hilfsstoffe

In der nachfolgenden eingehend beschriebenen Verfahrensweise wurden die beiden Mischungsbestandteile zerkleinert und vermischt, dann wurde die benötigte Menge Wasser und die in Tabelle 1 jeweils angegebene Menge an 55%iger wässriger Paste von ABS zugepumpt. Abschließend wurde in den Beispielen 1 bis 3 Natriumperboratmonohydrat zugefügt und kurz nachgemischt.

Das so angefallene rieselfähige Gut wurde der homogenisierenden Verdichtung und Plastifizierung zugeführt. Die gebildete Masse wurde strangförmig extrudiert, zu zylindrischen Granulatteilchen abgeschlagen, abgerundet und aufgetrocknet.

Im einzelnen gelten die folgenden Angaben:

### Vorgemisch-Herstellung

In einem Chargen-Mischer (20 Liter), ausgerüstet mit einem Messerkopf-Zerkleinerer, wurden das Turmpulver (TP) und das Trägerbead (TB) vorgelegt und 0,5 min. vermischt. Bei laufendem Mischer und Messerkopf-Zerhacker wurde die benötigte Wassermenge und anschließend die gesamte ABS-Paste über eine Schlitzdüse zugepumpt (2,5 min.). Abschließend wurde erforderlichenfalls die gesamte Menge an Na-Perborat-Monohydrat hinzugefügt und 1 min. nachgemischt. Das resultierende Vorgemisch war rieselfähig und konnte zur Beschickung der kontinuierlichen Knet-Extruder-Anlage eingesetzt werden.

### Knet-Extruder/Granulierung

Das erhaltene Vorgemisch wurde kontinuierlich in einem 2-Schnecken-Knet-Extruder (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfs auf ca. 45 bis 50°C temperiert war. Unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken wurde das Vorgemisch plastifiziert und anschließend durch die Ex-

truder-Kopf-Lochdüsenplatte zu fünf Strängen (1,0 und 1,2 mm Durchmesser) extrudiert, die nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu zylindrischen Granulaten zerkleinert wurden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag).

5

#### Rondierung

Das aus der Extruder-Granulierung anfallende warme und feuchte Granulat wurde in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer chargenweise oder kontinuierlich unter Zusatz von Zeolith NaA-Pulver als Pudermittel abgerundet.

10

Durch Variation der Granulat-Verweilzeit im Rondiergerät und der Rotationsgeschwindigkeit der Gerätescheibe wurde der gewünschte Abrundungsgrad eingestellt.

#### Granulat-Trocknung

15

Die feuchten Granulate aus dem Rondiergerät wurden in einem diskontinuierlich arbeitenden Wirbelschichttrockner bei einer Zulufttemperatur von 75 bis 80°C bis zu einer Produkttemperatur von 55 bis 60°C 15 Minuten getrocknet. Nach Abkühlung des Produktes auf 30°C mit Kaltluft wurde ein gut rieselfähiges Produkt erhalten.

20

#### Granulat-Siebung

Das sehr staubarme Produkt wurde durch ein Sieb mit der Maschenweite 1,6 mm abgesiebt. Der Rückgut-Anteil oberhalb 1,6 mm lag in allen Fällen im Bereich von maximal 3 %. Das gesiebte Gutkorn wurde jeweils als Ausgangsbasis für die Abmischung von Waschmittelendprodukten eingesetzt.

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1

| 5  | Extrudierfähige<br>Vorgemische          | Beispiele |      |       |       |      |
|----|---|-----------|------|-------|-------|------|
|    |   | 1         | 2    | 3     | 4     | 5    |
| 10 | <u>Zusammensetzung (in Gew.-%)</u>      |           |      |       |       |      |
|    | Turmpulver                              | 50,3      | 50,3 | 51,12 | 60,91 | 62,6 |
|    | Trägerbead                              | 23,1      | 23,1 | 23,47 | 28,0  | 28,7 |
|    | Na-Perborat-Monohydrat                  | 16,0      | 16,0 | 16,27 | -     | -    |
| 15 | ABS-Paste 55%ig                         | 8,55      | 8,55 | 4,06  | 8,57  | 4,2  |
|    | Wasser, zusätzlich                      | 2,05      | 2,05 | 5,08  | 2,52  | 4,5  |
| 20 | <u>Extrusionsbedingungen</u>            |           |      |       |       |      |
|    | Extruder-Druck (bar)                    | 100       | 115  | 80    | 107   | 95   |
| 25 | Lochdüsen (mm)                          | 1,2       | 1,0  | 1,2   | 4,0   | 1,2  |
|    | Extruder-Durchsatz (kg/h)               | 60        | 55   | 50    | 47    | 40   |
|    | Produkt-Austrags-<br>temperatur (°C)    | 53        | 50   | 46    | 43,5  | 41   |
| 30 | <u>Chargen-Rondierung</u>               |           |      |       |       |      |
|    | Chargenzeit (min)                       | 1         | 1    | 1     | 1     | 1    |
|    | Rotor-Umfangsge-<br>schwindigkeit (m/s) | 30        | 30   | 30    | 30    | 30   |
| 35 | Zeolith NaA-Pulver (Gew.-%)             | 3,0       | 3,0  | 3,0   | 3,0   | 3,0  |
|    | <u>Wirbelschichttrocknung</u>           |           |      |       |       |      |
| 40 | Zulufttemperatur (°C)                   | 75        | 75   | 75    | 75    | 75   |
|    | Produkttemperatur (°C)                  | 60        | 60   | 60    | 60    | 60   |
|    | <u>Siebung</u>                          |           |      |       |       |      |
|    | Granulat-Ausbeute (%)                   | 97        | 97   | 97    | 97    | 97   |
| 45 | Granulat-Schüttgewicht<br>(g/l)         | 950       | 960  | 910   | 890   | 910  |

Beispiel 6

50 Gemäß der-Verfahrensweise aus Beispielen-1-bis-5 wurde ein-Turmpulver (ABS-9 %, calcinierte Soda-25 %, Zeolith NaA (wasserfreie Substanz) 38 %, Acrylsäure-Copolymer 8 %, Wasser 15 %, zum Rest übliche Waschmittelbestandteile) in einer Einsatzmenge von 88,5 Gew.-% mit 2,5 Gew.-% Wasser, 5 Gew.-% Niotensid auf Basis C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol · 5 EO und 4 Gew.-% 55%iger ABS-Na-Paste versetzt und aufgear-  
55 beitet.

Es wurden lagerstabil rieselfähige Granulatkörner mit einem Schüttgewicht von 950 g/l erhalten.

B ispiel 7

Bei der Bearbeitung eines Wirkstoffgemisches aus Turmpulver und Trägerbead analog d n Beispielen 1 bis 5 und Verwendung einer 40%-igen Lösung des Acrylsäure-Copolym ren (Handelprodukt Sokalan CP 5<sup>(R)</sup>) in einer M ng von 4,5 Gew.-% als Plastifizierungsmittel und unter zusätzlicher Wasserbeigabe von 6 Gew.-% wurden wiederum lagerstabil rieselfähige und gleichwohl gut wasserlösliche Granulate in Kugelform erhalten.

Beispiel 8

10

Im Sinne der Lehre der Beispiele 1 bis 5 wurden die folgenden Mischungskomponenten eingesetzt:

Rieselfähiges Turmpulver auf Basis der folgenden Hauptkomponenten: 22 Gew.-% Tensidgemisch I, 2,5 Gew.-% Na-Seife auf Talgbasis, 15 Gew.-% calcinierte Soda, 7 Gew.-% Wasserglas, 26,5 Gew.-% Zeolith NaA (wasserfreie Substanz), 7,5 Gew.-% Acrylsäure-Copolymeres, 12 Gew.-% Wasser, zum Rest übliche Beistoffe.

15

Trägerbead auf Basis der folgenden Hauptkomponenten: 22 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol · 5 EO, Na-Seife auf Talgbasis 2 Gew.-%, Zeolith NaA (wasserfreie Substanz) 55 Gew.-%, Acrylsäure-Copolymeres 3 Gew.-%, Wasser 15 Gew.-%.

20

Das gemäß der Arbeitsanweisung aus Beispielen 1 bis 5 zerkleinerte und vermischte Gut wurde mit ca. 11 Gew.-% (bezogen auf Gesamtgemisch) an 60%iger ABS-Paste versetzt und homogenisiert. Das entstehende Material wurde durch Verkneten plastifizierend verdichtet und formgebend verpreßt. Es fielen lagerbeständig (Lagerzeit: 1 Jahr) riesel- und schüttfähige, gut einspülbare Granulate in Kugelform mit Schüttdichten im Bereich von 900 bis 950 g/l an.

Beispiel 9

25

Ein phosphatfreies und pH-neutrales Turmpulver folgender Zusammensetzung

Tensidgemisch I 16 Gew.-%

Seife 2,8 Gew.-%

Zeolith 16,0 Gew.-%

30

Sokalan CP 5<sup>(R)</sup> 3,2 Gew.-%

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 58 Gew.-%

Rest übliche Kleinkomponenten

35

wurde mit 5 Gew.-% ABS-Paste (40%ig) intensiv vermischt und anschließend in einem Extruder zunächst plastifiziert und dann durch eine Lochscheibe mit 1,2 mm-Düsenbohrungen extrudiert. Die Temperatur wurde durch Temperierung des Mantels so geführt, daß sich Produkttemperaturen von 45 bis 50°C einstellten. Die aus der Düsenplatte ausgetretenen verdichteten Massestränge wurden durch umlaufende Messer abgeschnitten und dabei zylinderförmige Partikel mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von ca. 1 gewonnen. Die noch warmen Partikel wurden in einem Marumerizer unter Zusatz von 2 Gew.-% Zeolith NaA-Pulver verrundet und wie zuvor beschrieben in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Nach Trocknung wurden Produkte mit Schüttgewichten zwischen 850 - 920 g/l erhalten - das jeweilige Schüttgewicht war vom Ausmaß der Verrundung abhängig.

40

Die Aufbereitung mit 3 Gew.-% praxisüblicher Waschmittel-Kleinkomponenten (Parfüm, Enzym, gegebenenfalls Farbsprenkel) führte zu keiner wesentlichen Veränderung der Schüttgewichte.

45

Beispiel 10

50

Ein Gemisch aus 12,5 Gew.-% ABS und 7,5 Gew.-% C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohol · 5 EO, 25 Gew.-% Soda, 40 Gew.-% Zeolith (wasserfreie Substanz) und 12 Gew.-% gebundenem Wasser sowie mehreren Kleinkomponenten wurde in einem Mischer aufbereitet und danach mit 5 Gew.-% einer 55%igen ABS-Paste, bezogen auf die Summe aus Gemisch und ABS-Paste, bedüst.

Die Plastifizierung unter Verdichtung und Verpressung der verdichteten Masse erfolgte in einer Pelletpresse. Im einzelnen wurde dabei wie folgt vorgegangen:

55

Das wie zuvor beschrieben hergestellte Vorgemisch wurde über eine Förderschnecke in den Ringraum der Pelletpresse eingetragen. Die Presse bestand aus einer rotierenden Holzwalze, in die - über den gesamten Umfang verteilt - radiale Bohrungen eingebracht waren. In dieser Ringmatrize war eine Preßrolle exzentrisch angeordnet. Bei diesem Versuch wurde eine Ringmatrize mit einem Durchmesser von ca. 80 mm und ca. 500 Bohrungen verwendet. Der Bohrungsdurchmesser lag bei 1,5 mm.

Durch die Schnecken dosierung wurde eine kontinuierliche Zuführung des Produktes erreicht. Im Spalt zwischen der Walze und der Matrize wurde das Produkt verdichtet. Bei Erreichen des durch die Extrudierbar-

5 k it der Masse definierten Druckes wurde das Produkt durch die radialen Kanäle der Matrize gedrückt und der gesamte Strang um die entsprechende Länge ausgeschoben. Durch ein an der Außenseite der Matrize angebrachtes Messer wurde der Strang jeweils in einer Länge von 1,5 mm abgeschnitten. Die so erzeugten zylindrischen Granulate wurden in einem weiteren Verfahrensschritt abgerundet.

Di ses rfolgte durch eine Abrollbewegung in einem Rondiergerät. Je nach Verweilzeit (zwischen 15 und 120 Sekunden) in diesem Rondiergerät wurden entweder nur an den Ecken abgerundete oder kugelförmige Granulate erhalten.

10 In einem weiteren Versuch konnte die Festigkeit der Granulate durch Zugabe von 3 Gew.-% Zeolith NaA im Verrundungsschritt noch verbessert werden.

Durch eine anschließende Trocknung in einem Wirbelschichttrockner wurde das für die Granulation erforderliche Wasser wieder abgetrennt.

Es wurden abriebstabile und sehr gut rieselfähige Granulate mit einem Schüttgewicht der trockenen Produkte von 950 g/l erhalten.

### 15 Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zur Herstellung von verdichteten Granulaten, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden, wobei ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels unter Druck über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension verpreßt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein homogenes festes, rieselfähiges Vorgemisch bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang nach Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck zwischen 30 und 200 bar, insbesondere zwischen 50 und 180 bar liegt und das einheitliche Granulat Korn einen Durchmesser von 0,5 bis 5 mm und insbesondere von 0,8 bis 3 mm aufweist.
- 30 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Plastifizier- und/oder Gleitmittel fließfähige, gelartige oder pastöse Zubereitungen auf Basis anionischer oder nichtionischer Tenside, wasserlöslicher oder wasseremulgierbarer bzw. dispergierbarer Polymerverbindungen oder Mischungen daraus einsetzt, wobei hochkonzentrierte wäßrige Pasten bzw. Lösungen bevorzugt sind.
- 35 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel wäßrige Tensidpasten in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% eingesetzt werden.
- 40 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das unter Zusatz des Plastifizier- und/oder Gleitmittels erhaltenen Vorgemisch einen Gehalt an freiem, nicht als Kristallwasser oder in vergleichbarer Form gebundenem Wasser bis zu 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 4 bis 8 Gew.-% aufweist.
- 45 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Homogenisier-Vorrichtung übliche Granulier-Einrichtungen, beispielsweise Pelletpressen, 1- und 2-Wellenextruder, Planetwalzenextruder, geeignet sind, wobei ein kontinuierlich arbeitender 2-Schnecken-Extruder, dessen Gehäuse und dessen Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert sind, bevorzugt ist.
- 50 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß unter der Schereinwirkung der Extruderschnecken das rieselfähige Vorgemisch bei 50 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte, deren Lochdurchmesser auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt ist, im Extruderkopf extrudiert und das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers zu kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von etwa 1:1 bis 3:1 zerkleinert wird und dieses noch plastische, feuchte Primär-Granulat in einem marktgängigen Rondiergerät unter Mitverwendung geringer Mengen an Trockenpulver, vorzugsweise Zeolith NaA, abgerundet wird.
- 55 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß durch die Mitverwendung von feuchtigkeitsbindenden Bestandteilen, vorzugsweise Natriumsulfat, Natriumcarbonat und/oder Zeolith in wasserfreier oder wasserarmer Form, im Vorgemisch in wenigstens anteilsweise innere Trocknung des Granulats durch Bindung wenigstens partieller Anteile der vorhandenen Flüssiganteile statt-

findet, so daß die äußere Trocknung, die vorzugsweise in einem Wirbelschichttrockner bei mäßig angehobenen Zulufttemperaturen bis maximal 80 °C und entsprechend mäßigen Produktendtemperaturen zwischen 55 bis 60 °C durchgeführt wird, abgekürzt werden kann oder ganz entfällt.

- 5 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die primär gebildeten und noch plastischen Granulatkörner vor, während und/oder nach einer gegebenenfalls vorgenommenen Ab-  
10 rundung mit weiteren Wirkstoffen beaufschlagt werden, wobei insbesondere temperaturempfindliche Rezepturbestandteile dem aufgetrockneten Granulat zugegeben, aufgesprüht und/oder als getrennt ausgebildetes Korn unter Ausbildung eines Mehrkorngemisches zugemischt werden.
10. Granulat, erhalten nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Schüttgewicht  
15 von oberhalb 700 g/l, vorzugsweise 750 bis 1 000 g/l und insbesondere 850 bis 980 g/l, aufweist und als gebrauchsfertiges Mehrstoffgemisch in Form einheitlicher Granulate oder als Kombination von Granulaten unterschiedlicher Zusammensetzung oder als Teilprodukt, das zur Rezepturvervollständigung noch der Abmischung mit weiteren Bestandteilen üblicher Wasch- und Reinigungsmittel bedarf, darstellt.
11. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend Granulate gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß  
20 sie einen erhöhten Gehalt an Tensiden bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 25 Gew.-% enthalten.

#### Claims

- 25 1. A process for the production of compacted granules for use in detergents, in which a homogeneous premix, to which a plasticizer and/or lubricant is added, is extruded through perforated dies under high pressures of 25 to 200 bar to form strands, the perforated dies having opening widths corresponding to the predetermined size of the granules, characterized in that a homogeneous, solid, free-flowing premix is extruded into a strand under high pressures of 25 to 200 bar and the strand, after emerging from the  
30 perforated die, is cut to the predetermined size of the granules by means of a cutting unit.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that the pressure is between 30 and 200 bar and, more particularly, between 50 and 180 bar while the uniform granules have a diameter of 0.5 to 5 mm and, more particularly, 0.8 to 3 mm.
- 35 3. A process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that flowable, gel-form or paste-like preparations based on anionic or nonionic surfactants, water-soluble or water-emulsifiable or dispersible polymer compounds or mixtures thereof are used as the plasticizer and/or lubricant, highly concentrated aqueous pastes or solutions being preferred.
- 40 4. A process as claimed in claim 3, characterized in that aqueous surfactant pastes are used in quantities of 0.5 to 10% by weight as the plasticizer and/or lubricant.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the premix obtained with addition of the plasticizer and/or lubricant contains up to 10% by weight and, more particularly, between 4 and 8%  
45 by weight free water, i.e. water which is not bound as water of crystallization or in comparable form.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that standard granulators, for example pelletizing presses, single-screw and twin-screw extruders, planetary roll extruders, are suitable for use as the homogenizing unit, a continuous twin-screw extruder of which the housing and granulation head are heated to the predetermined extrusion temperature being preferred.
- 50 7. A process as claimed in claim 6, characterized in that, under the shearing effect of the extruder screws, the free-flowing premix is compacted at 50 to 180 bar, plasticized, extruded in the form of fine strands through the multiple-bore die, of which the bore diameter is adapted to the size selected for the granules, in the extruder head and the extrudate is size-reduced by means of a rotating chopping blade to spherical  
55 or cylindrical granules with a length-to-diameter ratio of about 1:1 to 3:1 which, while still moist and plastic, are rounded in a commercially available rounding unit using small quantities of drying powder, preferably zeolit NaA.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that, through the use of moisture-binding constituents, preferably sodium sulfate, sodium carbonate and/or zeolite in anhydrous or substantially anhydrous form, in the premix, the granules are at least partly internally dried by at least partial binding of the liquid components present, so that external drying, which is preferably carried out in a fluidized-bed dryer at moderately elevated air entry temperatures of up to at most 80°C and correspondingly moderate final product temperatures of 55 to 60°C, can be shortened or even eliminated altogether.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that the granules initially formed are treated while still plastic with other active substances before, during and/or after rounding, if any, temperature-sensitive constituents of the formulation in particular being added to or sprayed onto the dried granules and/or being mixed therewith in the form of separately prepared granules to form a multiple-granule mixture.
10. Granules obtained by the process claimed in any of claims 1 to 9, characterized in that they have an apparent density above 700 g/l, preferably in the range from 750 to 1,000 g/l and, more preferably, in the range from 850 to 980 g/l and are present as a ready-to-use multi-component mixture in the form of uniform granules or as a combination of granules differing in composition or as a partial product which has to be mixed with other standard detergent constituents to complete the formulation.
11. Detergents containing the granules claimed in claim 10, characterized in that they have an increased content of surfactants of up to 35% by weight and preferably between 15 and 25% by weight.

#### Revendications

1. Procédé de fabrication de granulés compactés, qui sont utilisés dans les agents de lavage et de nettoyage, dans lequel un prémélange homogène, additionné d'un plastifiant et/ou d'un lubrifiant, est comprimé sous pression, via des moules perforés présentant des ouvertures d'orifice de la dimension prédéterminée des granulés, caractérisé en ce qu'un prémélange homogène, solide et coulant est comprimé sous forme de boudins, à des pressions élevées comprises entre 25 et 200 bars et en ce que le boudin est débité à la dimension prédéterminée des granulés, à l'aide d'un dispositif de coupe, après sa sortie du moule perforé.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la pression se situe entre 30 et 200 bars, en particulier entre 50 et 180 bars et en ce que le grain de granulé homogène présente un diamètre de 0,5 à 5 mm et, en particulier de 0,8 à 3 mm.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme plastifiant et/ou comme lubrifiant, des préparations coulantes, geliformes ou pâteuses à base de tensioactifs anioniques ou non ioniques, de composés polymères solubles, émulsifiables ou dispersibles dans l'eau, ou de mélanges de ceux-ci, des pâtes ou des solutions aqueuses hautement concentrées étant préférées.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme plastifiant et/ou comme lubrifiant, des pâtes tensioactives aqueuses en proportions de 0,5 à 10 % en poids.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le prémélange obtenu sous adjonction du plastifiant et/ou du lubrifiant présente une concentration en eau libre, non fixée comme eau de cristallisation ou sous une forme similaire, pouvant atteindre 10 % en poids et, en particulier, comprise entre 4 et 8 % en poids.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que sont appropriés comme dispositif d'homogénéisation, des appareils de granulation usuels, tels que presses à pellets, extrudeuses à 1 et 2 arbres et extrudeuses planétaires, une extrudeuse à double vis fonctionnant en continu, dont l'enveloppe et la tête de granulation sont thermostatisées à la température d'extrusion prédéterminée étant préférée.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le prémélange coulant est compacté et plastifié entre 50 et 180 bars, sous l'action d'un cisaillement des vis d'extrusion, extrudé dans la tête d'extrusion, sous la forme de fins boudins, via le corps de filière perforé, dont le diamètre des perforations est adapté

à la dimension de granulé sélectionnée, et en ce que le produit d'extrusion est broyé à l'aide d'un couteau d'abattage rotatif en grains de granulés sphériques à cylindriques, présentant un rapport longueur/diamètre d'environ 1:1 à 3:1, et en ce que ce granulé primaire humide, encore plastique est arrondi dans un appareil d'arrondissage usuel, moyennant la co-utilisation de quantités limitées de poudre sèche, de préférence de la zéolithe NaA.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la co-utilisation dans le prémélange de constituants fixant l'humidité, de préférence du sulfate de sodium, du carbonate de sodium et/ou de la zéolithe, sous forme anhydre ou pauvre en eau, provoque un séchage interne au moins partiel du granulé, par fixation de fractions au moins partielles des quantités de liquide présentes, de sorte qu'il est possible d'abréger voire de supprimer le séchage extérieur, qui est réalisé de préférence dans un séchoir à lit fluidisé à des températures d'air amené modérément élevées jusqu'à 80° C au maximum et à des températures de produit modérées en conséquence de 55 à 60 °C.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les grains de granulés primaires encore plastiques sont soumis à l'action d'autres substances avant, pendant et/ou après un éventuel arrondissage, les ingrédients thermosensibles en particulier étant additionnés au granulé séché, pulvérisés sur celui-ci et/ou mélangés avec celui-ci comme grain formé séparément, en formant un mélange à grains multiples.
10. Granulé, obtenu selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il possède une densité en vrac supérieure à 700 g/l, de préférence de 750 à 1000 g/l et en particulier, de 850 à 980 g/l et qu'il se présente comme un mélange complexe prêt à l'emploi, sous la forme de granulés homogènes, comme association de granulés de composition différente ou comme un produit partiel devant encore être mélangé avec d'autres ingrédients d'agents de lavage et de nettoyage usuels pour que la formulation soit complète.
11. Produits de lavage et de nettoyage, renfermant des granulés selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'ils contiennent une concentration accrue de tensioactifs jusqu'à 35 % en poids, de préférence comprise entre 15 et 25 % en poids.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

---